

[논문] 한국태양에너지학회 논문집  
*Journal of the Korean Solar Energy Society*  
Vol. 21, No. 3, 2001

## 화학축열을 통한 태양열 저장을 위한 메탄의 스팀개질 반응 특성(Part 1. 메탄 전환율)

양동현\*, 정찬화\*, 한귀영\*, 서태범\*\*, 강용혁\*\*\*

\* 성균관대학교 화학공학과

\*\* 인하대학교 기계공학과

\*\*\* 한국에너지기술연구원

## Steam Reforming of Methane for Chemical Heat Storage As a Solar Heat Storage. Part 1. Conversion of Methane

D.H. Yang\*, C.H. Chung\*, G.Y. Han\*, T.B. Seo\*\*, Y.H. Kang\*\*\*

\* Dept. of Chem Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon, Korea

\*\* Dept. of Mech. Eng., Inha Univ. Incheon, Korea

\*\*\* Korea Institute of Energy Research, Taejeon, Korea

### 요 약

고온의 태양열을 저장하기 위한 한 방법으로 화학반응을 이용한 태양에너지의 화학에너지로의 변환공정을 고려하였다. 태양에너지의 저장은 메탄의 수증기 개질반응으로 선정하였으며, 이 흡열반응에서 메탄의 전환율 특성을 살펴보았다. 반응기는 직경, 6.25 mm, 그리고 길이 30 cm 인 stainless steel을 코일형태로 제작하였다. 반응온도 범위내에서 메탄의 전환율은 반응온도에 따라서 선형적으로 증가하였으며 반응온도 600°C ~ 900°C 범위에서 메탄의 전환율은 약 60%~90% 로 측정되었다. 이 실험을 통하여 태양열 저장을 위한 메탄의 수증기 개질반응의 타당성을 확인하였다.

## Abstract

The chemical heat storage as the one way of utilization for high temperature solar energy was considered. The steam reforming reaction of methane was chosen for endothermic reaction. The reactor was made of stainless steel and the dimension was 6.25 mm I.D. and 30 cm long coiled tube because of the geometry requirement of solar receiver. The methane conversion was increased linearly with reaction temperature and nickel content of catalyst. The methane conversion was 60% at 600°C and 90% at 900°C. The feasibility of steam reforming of methane as the conversion of solar energy to chemical heat storage was confirmed.

## 1. 서 론

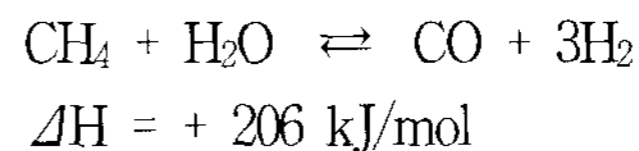
화학축열(thermochemical heat storage)은 가역화학반응을 이용하여 흡수기에서 흡열반응을 수행하여 열에너지를 화학에너지로 변환한 후 이것을 상온에서 최종 열소비처까지 수송한 후, 최종 소비처에서 발열반응을 수행하여 열에너지를 회수하는 기술이다. 이 기술의 가장 큰 장점은 집열부와 발열부 간의 에너지 수송시 현열에 의한 열손실이 거의 없다는 것이다. 따라서 집광부의 온도가 높을수록 기존의 열매체 방식의 에너지 저장 및 수송에서 발생하는 수송관의 보온비용, 그리고 현열손실에 따른 에너지의 낭비를 크게 줄일 수 있다는 장점이 있다. Lovegrove<sup>1)</sup>는 암모니아의 분해-합성반응을 이용하여 태양에너지의 화학축열을 시도하였다. 1987년 미국의 Sandia National Lab.에서 발표한 연구결과를 보면, 400°C 이상의 온도에서 화학축열이 열매체 방식보다 에너지 회수 효율이 매우 높다고 하였다. 따라서 태양열 집열기술이 발전할수록 얻을 수 있는 열원의 온도는 높아지게 되며, 이 경우 화학축열 기술이 매우 중요한 열회수 기술로 부각될 것이다.

화학축열의 또 다른 장점으로서는 흡수기에서 수행되는 흡열반응을 통하여 화학공업에 필수적인 수소와 일산화탄소를 얻을 수 있다는 점이다. 즉,

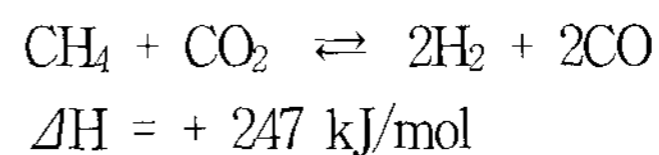
메탄이 주종을 이루는 천연가스를 흡수기에 설치된 반응기에서 reforming하여 화학공업에서 필수적인 원료인 수소, 일산화탄소 생성 반응기로 활용할 수 있다는 점이다<sup>2)</sup>

현재 유력한 화학반응은 다음의 두 가지 반응이다.

### 1) Steam reforming of methane



### 2) Carbon dioxide reforming of methane



메탄의 이산화탄소 개질 반응은 640°C 이상에서  $\Delta G^\circ$ 가 음의 값을 가지며, 이산화탄소 개질시 부반응인 수성가스화 반응과 Boudouard 반응은 각각 815°C 이하와 710°C 이상에서  $\Delta G^\circ < 0$ 이다. 따라서, 이산화탄소 개질 반응시 코크 생성 부반응이 억제되고 합성가스로의 전환이 우세해지기 위해서는 700~800°C 이상의 고온이 필요하다. 한편 메탄의 수증기 개질 반응은 610°C 이상에서  $\Delta G^\circ < 0$ 이며, 반응온도 700°C에서는 수증기 개질 반응과 함께 수성가스 전환반응, 메탄의 탄소형성 반응이 유리하게 일어날 수 있다<sup>3)</sup>

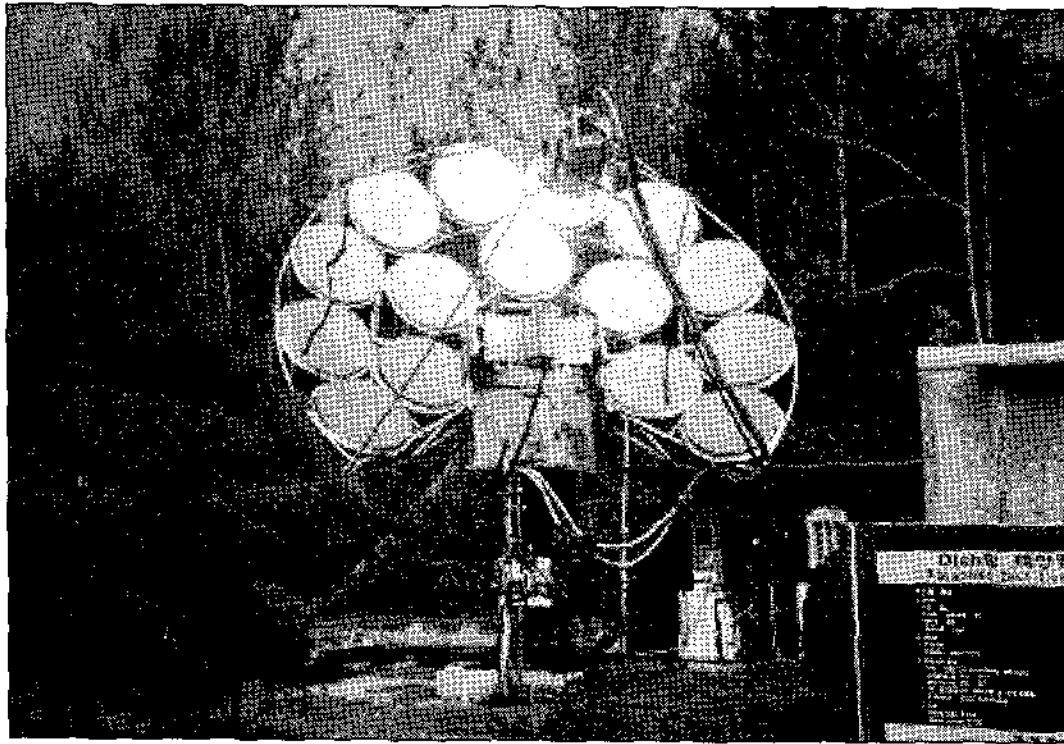
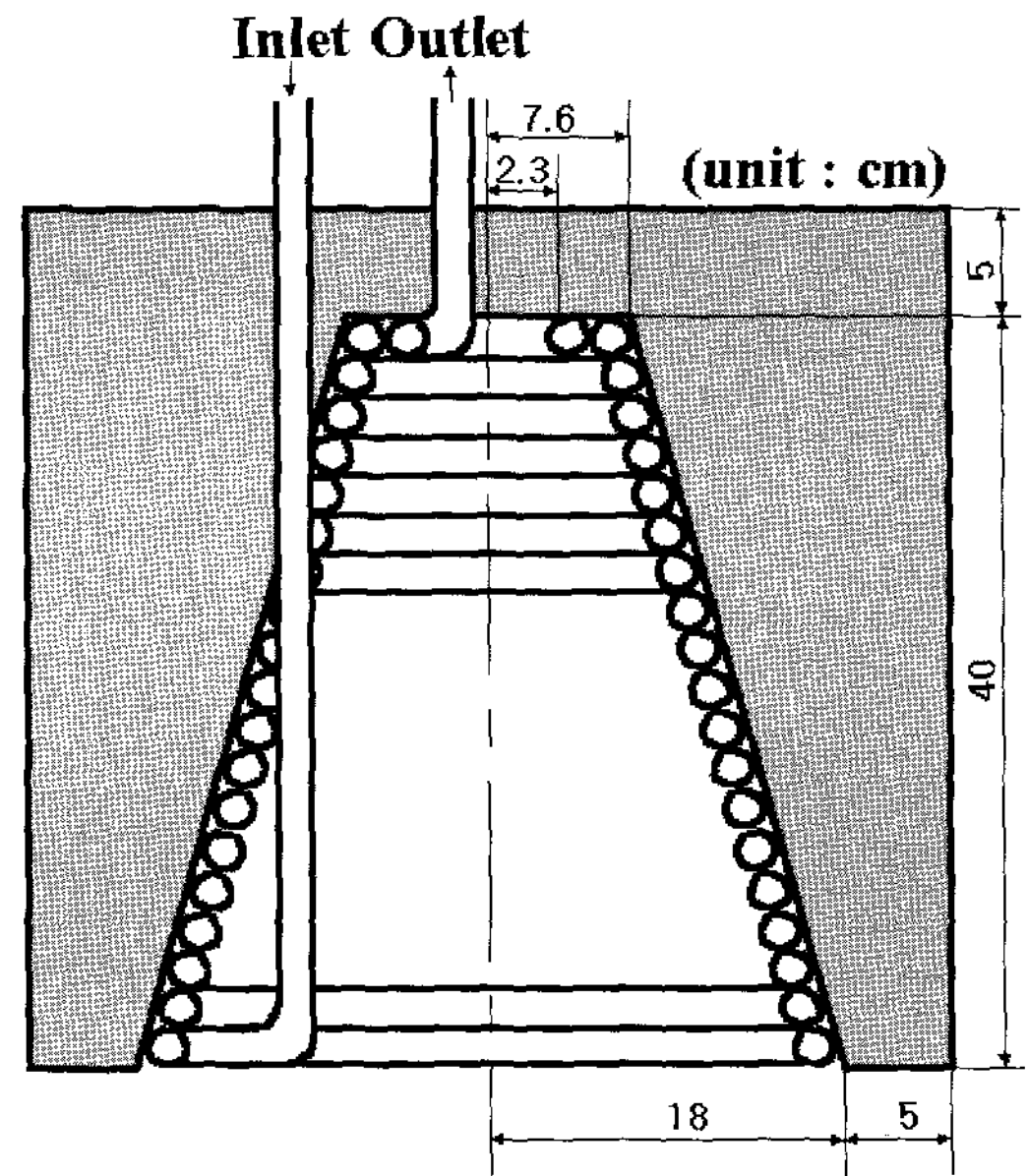
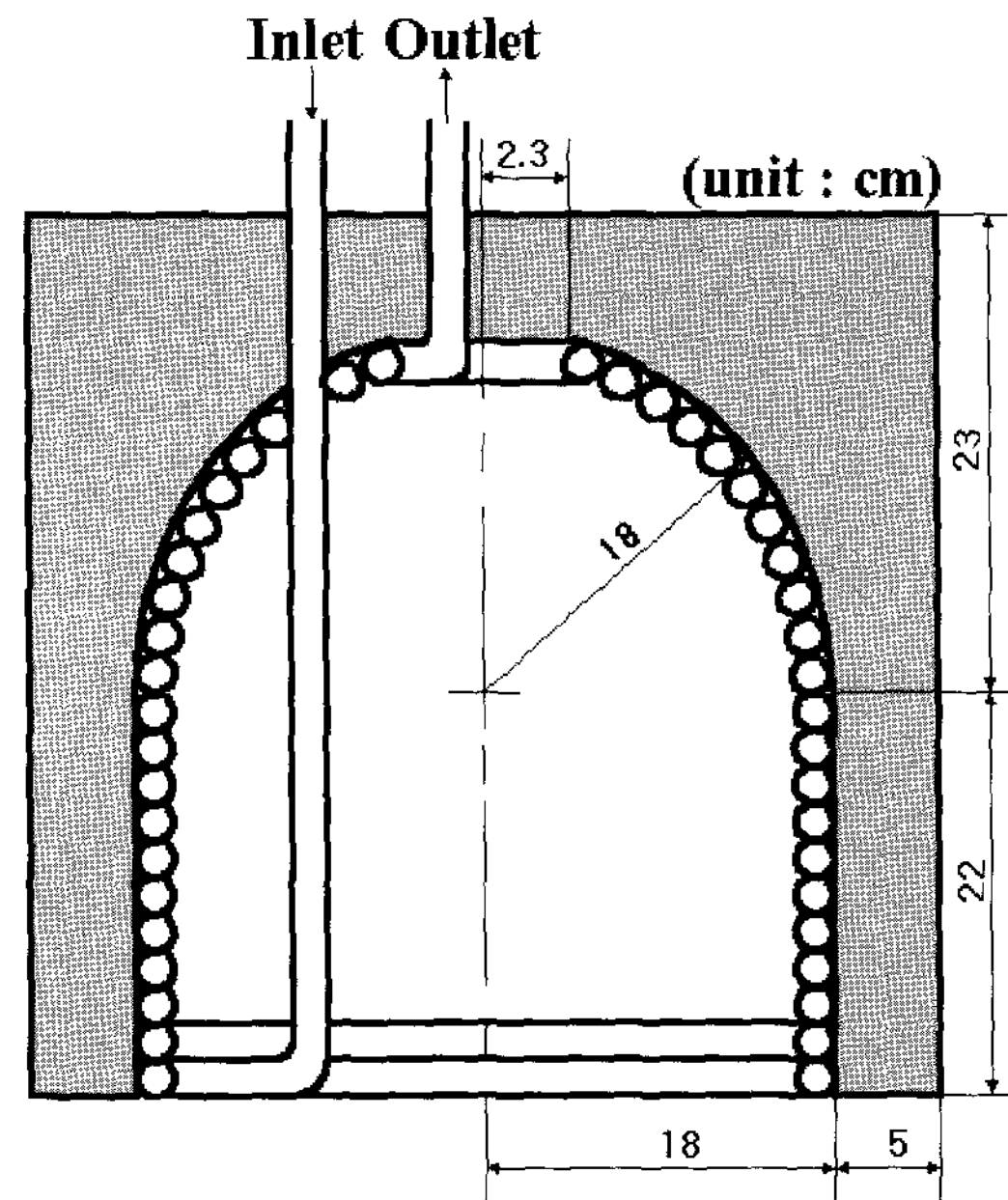


Fig. 1. 한국에너지기술연구원에 설치된 태양열 Dish형 집열기 전경도

현재 국내의 에너지기술연구원에서 개발중인 dish형 태양열 집열기의 전경을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에 나타낸 dish 형 태양열 집열기는 용량이 약 5 KW 이며, 반사판에서 집광된 태양 빛은 한 곳으로 집광이 되며, 그림 1의 작은 원통형 용기가 집광된 태양열을 흡수하여 고온이 유지되는 흡수기이다. 에너지기술연구원에서 운전되는 dish 형 태양열 집열기의 실험자료를 보면 흡수기의 최고온도는 약 850℃ 까지 도달됨을 확인하였고, 따라서 약 800℃ 정도에서 높은 전환율을 보이는 메탄의 수증기 개질반응은 화학축열 반응으로 적합하다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 수소의 생성량이 많고, 비교적 운전조건이 양호한 메탄의 수증기 개질반응을 화학축열의 흡열반응으로 선정하였다. 한편 흡열 화학반응이 일어나는 반응기는 태양열 집열시스템의 흡수기(receiver)에서 이루어지므로, 이 경우에 반응기의 형태는 태양열 흡수기의 형태에 크게 의존하게 된다<sup>4)</sup>. 현재 운전중인 dish형 태양열 집열기에 설치되는 흡수기의 형태는 dome 및 conical 의 두 가지가 고려되고 있다. 그림 2에 태양열 흡수기의 형상을 나타내었다. Dome형 흡수기(그림 2(b))는 conical형 흡수기(그림 2(a))에 비해서 내부 표면적이 크므로 전도 및 대류 그리고 내부 표면의 방사에 의한 복사 손실은 크나 들어오는 태양 복



(a) Conical type



(b) Dome type

Fig. 2. 흡수기의 형태.

사열을 가둘 수 있는 능력이 커 흡수기 내부 표면의 반사에 의한 복사 손실은 줄일 수 있는 장

점이 있다. 따라서, dome형 흡수기를 사용하기 위해서는 흡수기 내부 표면적 증가에 의한 추가적인 열손실의 증가에 비해 표면에서 반사된 태양 복사열의 재흡수 능력에 의한 열손실의 감소가 커야 됨을 알 수 있다. 흡수기 입구의 크기는 반경 180 mm이고, 전체 외관은 반경 230 mm, 높이 450 mm의 원통 모양으로 서로 같다. 반면, 흡수기 내부 표면적은 Conical형과 Dome형이 각각 0.35 m<sup>2</sup>, 0.45 m<sup>2</sup>으로서, Dome형의 흡수기가 약 29% 크다. 따라서, 고집광 태양열 반사판으로부터 조사된 태양열을 받아드리는 흡수기의 형태를 고려하여 반응기의 형태를 코일형으로 제작하였다.

본 연구에서는 흡수기 내부에 설치가 적합한 코일형 반응기를 이용하여 고온의 수증기 개질 반응(흡열반응)에서의 각각의 촉매에 대한 반응특성을 조업조건에 따라 확인하고 전환율을 구하여 본 연구에 적합한 촉매를 선택하고, 반응온도에 따른 메탄의 전환율을 살펴보고자 한다. 한편 메탄의 수증기 개질반응에서 조업변수(체류시간, 메탄/수증기 비율, 촉매량, 반응기 직경등)에 대한 실험결과는 Part 2로서 다음에 연속적으로 발표하고자 한다.

## 2. 실험

반응실험에 사용된 코일형 반응기와 수증기 개질 반응장치의 개략도는 그림 3에 나타내었다. 반응물로서는 증류수와 메탄가스(순도 99.95%)를 사용하였고 상업용 촉매를 환원시키기 위해서 수소가스(순도 99.99%)를 사용하였다. 또한, 반응기 내의 purging을 위해 질소가스(순도 99.99%)를 사용하였다. 메탄가스는 mass flow controller를 경유하여 6.25 mm teflon tube와 6.25 mm 스테인레스 관을 통하여 반응기 내로 정량적으로 공급하였으며 질소가스와 수소가스는 flowmeter를

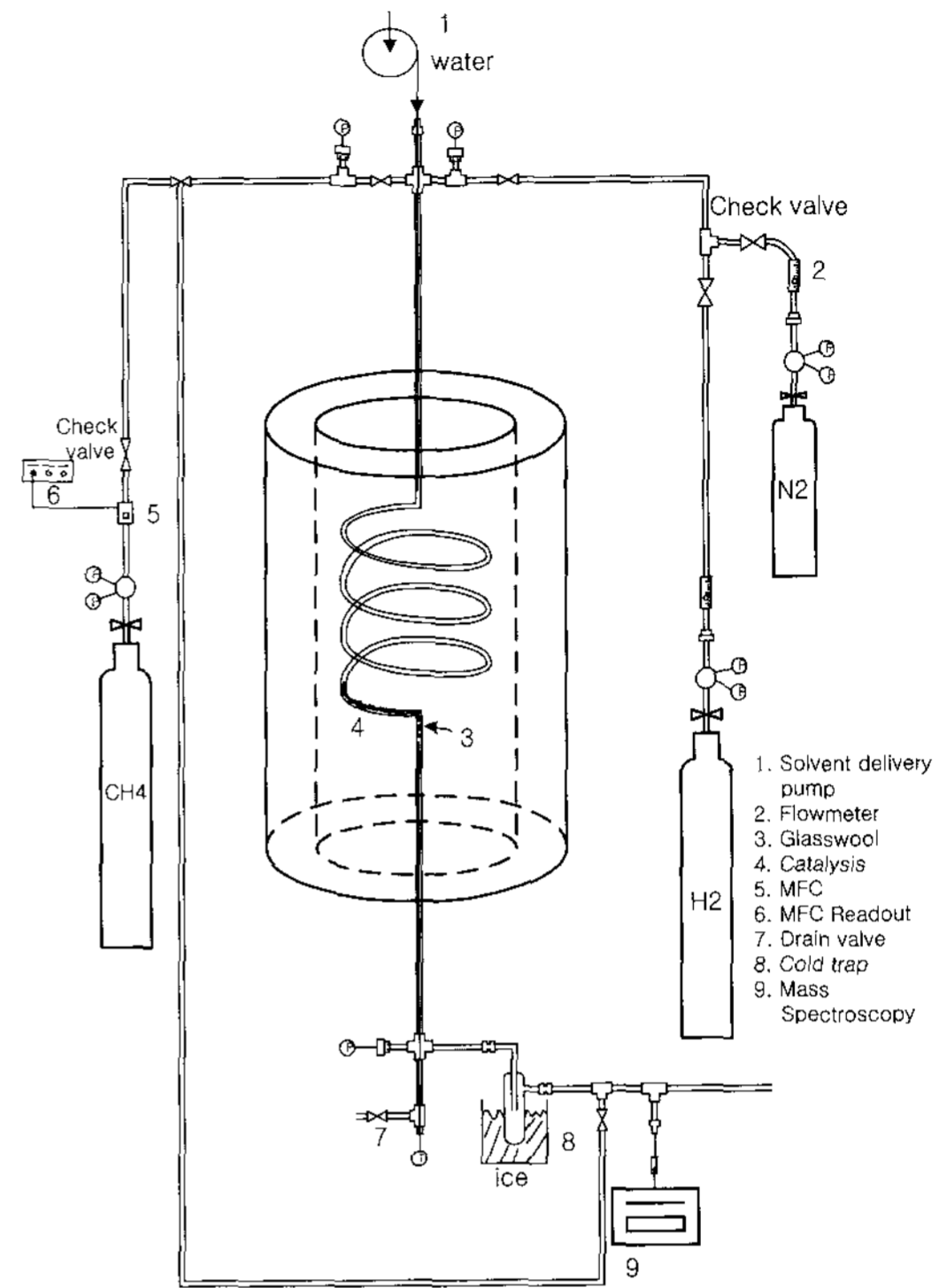


Fig. 3. 메탄의 수증기 개질 반응을 위한 장치도.

통과하여 공급되도록 하였다. 이들 가스는 역류를 방지하기 위하여 각각 check valve를 설치하였다. 한편, 증류수는 정량 pump를 통하여 반응기로 공급되며, 외경 1.56 mm의 stainless steel 관을 외경 6.25 mm 코일형 스테인레스 관 반응기내 약 10 cm 깊이까지 주입하여 공급된 증류수가 100% 가까이 증발될 수 있도록 하였다. 증류수는 반응기 속에서 증발되어 6.25 mm 스테인레스 관을 통하여 반응기로 연결되어 공급되는 메탄가스와 혼합되어 반응기 내로 공급되도록 하였다.

코일형 반응기의 길이는 30 cm(반응관의 총 길이는 180 cm)이며 촉매가 충전될 수 있는 코일 부분의 길이는 약 20 cm이었다. 코일형 반응기는 실제 dish 형 태양열집열기의 흡수기와 유사하게 원통형 furnace 내부에 그림과 같이 설치되었다. 사용된 furnace는 3 KW 였으며 온도 제어기가 설치되어 반응온도를 조절하였다.

Table 1. 실험에 사용된 ICI 46-3과 46-6 상업용 촉매의 조성 및 물성

		ICI 46-3	ICI 46-6
Composition(wt.%)	NiO	22	18
	SiO <sub>2</sub>	15	0.15
	MgO	14	
	K <sub>2</sub> O	7	
Form		4-hole cylinder with domed ends	
Diameter(O.D.:mm)		14	14
Length(mm)		19	19
Hole size(mm)		4	4
Bulk density		880kg/m <sup>3</sup>	860kg/m <sup>3</sup>
Average crush strength(radial)		46kgf	45kgf

본 실험에 사용한 촉매는 I.C.I 사에서 만든 Naphtha 수증기 개질 촉매인 ICI 46-3과 ICI 46-6을 사용하였으며 니켈을 주성분으로 하는 상업용 촉매이다. 본 실험에 사용된 ICI 46-3과 ICI 46-6 촉매의 조성 및 물성은 표 1에 나타내었으며, 실험에서는 Pellet 형의 촉매를 적당한 크기로 분쇄한 후 체에 담아서 sieving machine으로 약 5분간 체질 하여 14~16 mesh 크기의 촉매를 분류하였다.

촉매충진은 외경 6.25 mm의 스테인레스 관으로 된 코일형 반응기에 glasswool을 약 0.5~1 cm 정도의 높이만큼 채워 넣은 후 그 위에 촉매 3 g을 충전하였으며 코일의 하부에 thermocouple을 설치하여 반응기 내의 온도를 측정하였다. 사용된 thermocouple은 K type 이었고, furnace는 PID 온도 제어기를 사용하여 촉매층의 온도를 제어하면서 온도 기록기로 확인하여 촉매층의 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 하였다.

반응실험 후 반응기에서 나오는 생성가스 중 수증기는 반응기의 출구로부터 60 cm 되는 곳에

cold trap을 설치하고 그 주위에 얼음(ice)를 채워 넣어 응축될 수 있도록 하였다. 한편 반응 후 나오는 생성가스의 성분을 분석하기 위하여 cold trap 뒤에 quadropole mass spectrometer을 설치하여 반응가스의 조성을 실시간 분석하였다.

실험방법은 상온에서 승온과정 동안 질소로 반응기를 purge 하였고, 반응기 온도가 700 °C에 도달하였을 때, 질소의 공급을 끊고, 수소를 2시간 흘리면서 촉매를 환원하였다. 2시간의 환원과정이 끝나면 수소 공급을 멈추고, 정량 pump를 통하여 물을 공급하며, 이때 물은 증발기를 통과하면서 수증기가 되고, 메탄가스는 MFC를 통하여 정량적으로 반응기에 공급이 된다. Mass Spectrometer의 분석자료를 실시간으로 관찰하면서, 반응생성물의 peak가 일정하게 유지될 때 정상상태에 도달하였다고 가정하고, 자료를 컴퓨터에 저장하였다. 장기 내구성 실험시에는 약 24시간을 실험하였고, 나머지 자료는 정상상태에서 2~3시간 반응 결과를 평균하여 전화율을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 열역학적 평형계산

본 반응계에서는 여러 가지 반응이 일어나는 복합 반응계이므로, 반응온도 및 반응물의 조성에 따른 생성물의 열역학적인 평형 조성을 계산하고 실제 실험값과 비교해 볼 필요성이 있다. 평형값의 계산은 Gibb's free energy 최소화 계산을 computer program(SolGa)을 이용하여 수행하였으며, 1기압 하에서는 탄소 석출이 일어나지 않는다고 가정하였고(실제 실험결과에서 탄소 석출은 미미하였음), 반응물의 조성은 실제 실험에서 공급한 양과 동일한 CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O의 비로 생성물의 조성을 계산하여 표 2에 나타내었다. 표 2에서 알 수 있듯이 반응온도가 약 700°C 이상이면 이론적인 평형 전화율은 100%에 접근함을 알 수 있다.

#### 3.2 촉매 선정

본 연구에서는 ICI사의 상용촉매 2가지를 가지고 실험을 하였으며, 메탄 전화율이 우수하고, coking 발생이 적은 촉매를 선정하고자 하였다. 그림 4는 장시간의 반응에 따른 촉매의 안정성 실험결과이며, 그림에서 볼 수 있듯이 20시간 정도 반응에서도 메탄의 전화율이 초기값과 비슷하게 유지됨을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서 선정한 촉매는 장기적인 사용이 가능한 촉매라고 판단된다.

그림 5는 ICI사의 2가지 상용촉매인 ICI-46-3, 46-6에 대한 반응온도 800°C에서 메탄 전화율의 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 두 가지 촉매모두 이론적인 전화율에는 다소 떨어지지만 반응온도 800°C 조건에서 평균 전화율은 80% 이상임을 보여주고 있다. 따라서 실제 태양

Table 2. 메탄의 수증기 개질 반응의 열역학적 평형전화율

No.	반응온도	ratio	CH <sub>4</sub> Conv. (%)	Selectivity		H <sub>2</sub> yield (%)
				CO(%)	CO <sub>2</sub> (%)	
1	600°C	1:3	76.62	37.19	62.81	55.60
2	600°C	1:5	90.73	26.92	73.08	48.36
3	600°C	1:7	96.21	20.53	79.47	40.56
4	700°C	1:3	96.96	56.19	43.81	66.67
5	700°C	1:5	99.30	39.38	60.62	51.15
6	700°C	1:7	99.76	30.06	69.94	41.01
7	800°C	1:3	99.74	65.01	34.99	66.82
8	800°C	1:5	99.94	48.15	51.85	50.23
9	800°C	1:7	99.98	38.20	61.80	40.19
10	900°C	1:3	99.97	70.92	29.08	66.69
11	900°C	1:5	99.99	55.17	44.83	49.26
12	900°C	1:7	100	45.20	54.80	39.43

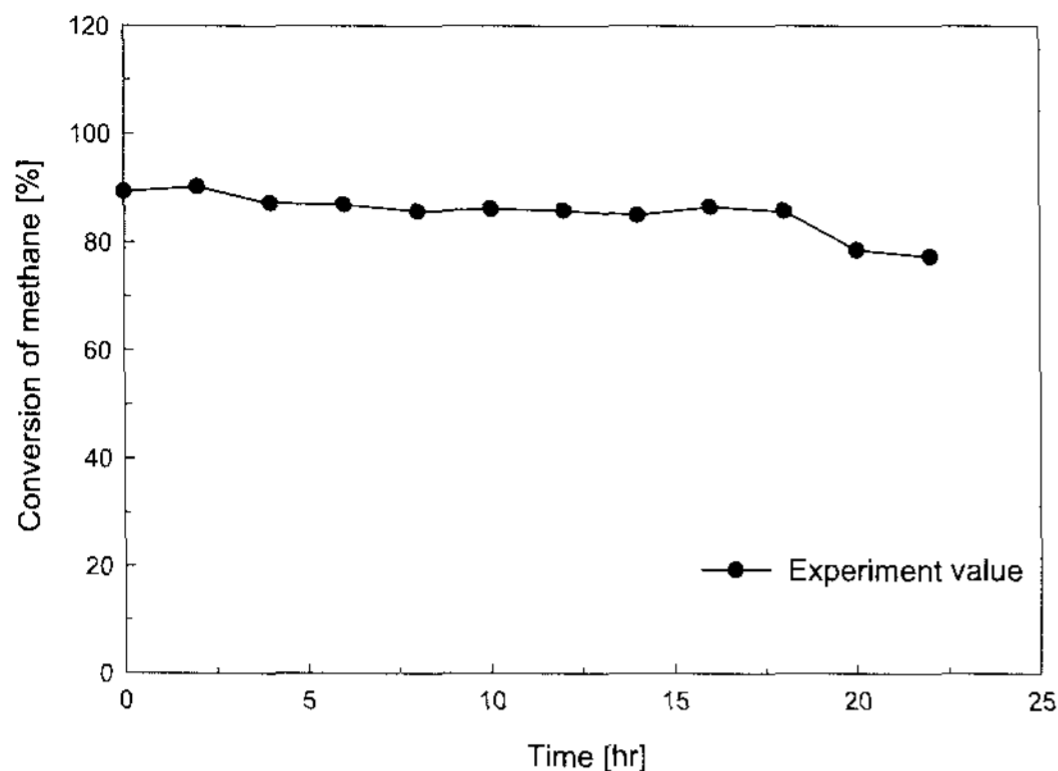


Fig. 4. 장시간 운전에 의한 촉매의 안정성. ; 촉매 [ICI 46-3], 반응온도 [800°C], CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 몰 비 [1/5], 촉매량 [3g, 14/16mesh] 전체 유량 [200cc/min].

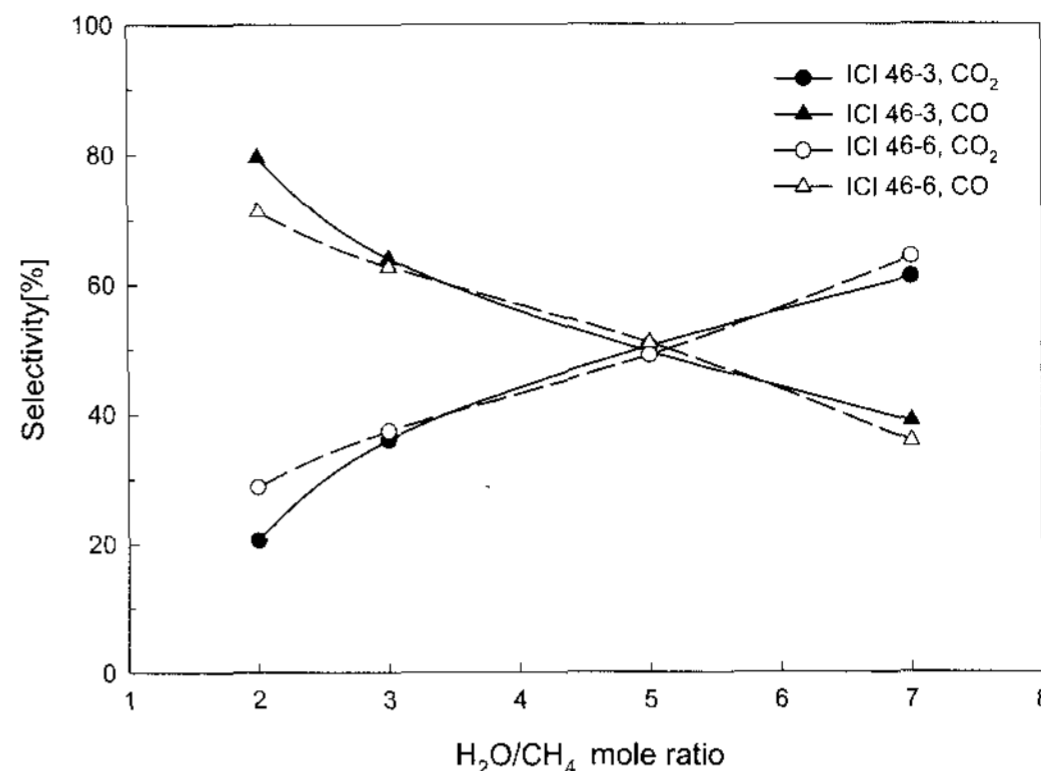


Fig. 6. 촉매의 종류에 따른 CO 및 CO<sub>2</sub>의 선택도. ; 촉매 [ICI 46-3, 46-6], 반응온도 [800°C], 촉매량 [3g, 14/16mesh], 전체 유량 [200cc/min].

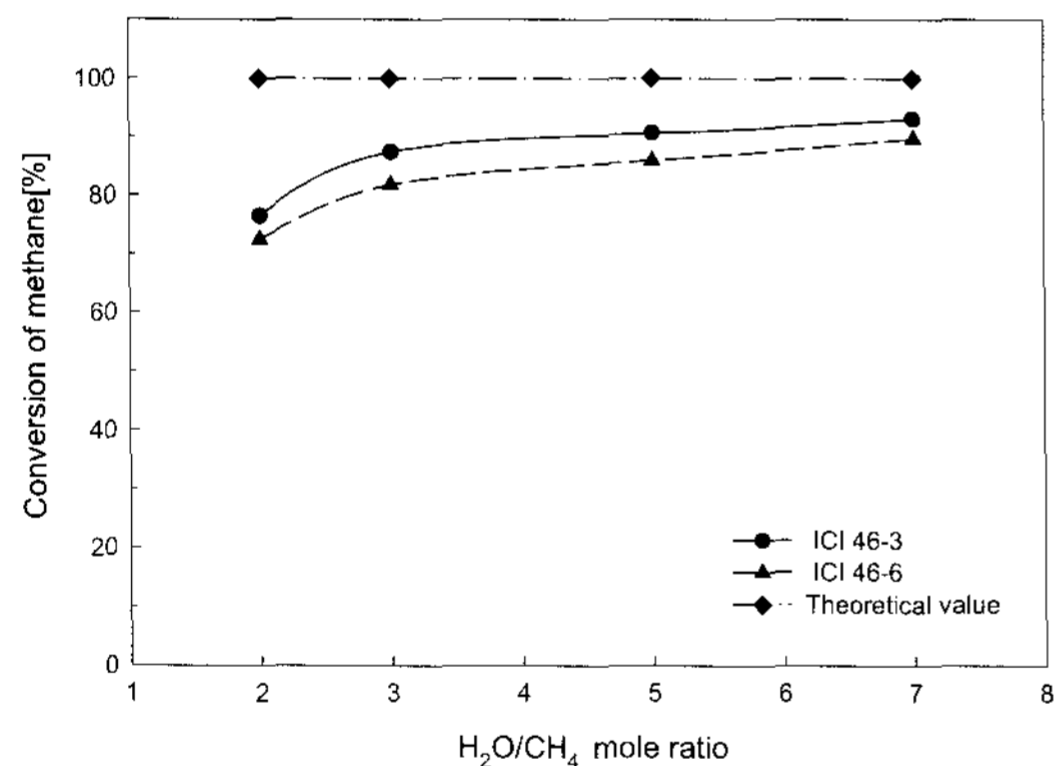


Fig. 5. 촉매의 종류에 따른 메탄의 전환율. ; 촉매 [ICI 46-3, 46-6], 반응온도 [800°C], 촉매량 [3g, 14/16mesh], 전체 유량 [200cc/min].

열 흡수기에 이러한 형태의 반응기를 설치하여 반응온도가 800°C 이상 유지가 되면 높은 전환율을 얻을 것으로 예상된다. 한편 같은 조업조건에서 ICI 46-3 이 ICI 46-6 보다 메탄 전환율이 다소 높은 값을 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 ICI 46-3 이 ICI 46-6 보다 촉매성분중 니켈의 함량이 높기 때문으로 여겨진다.

한편 촉매의 선정에 있어서 중요한 점은 전환율뿐만 아니라, 반응생성물의 선택도 또한 고려가 되어야 한다. 그림 6은 촉매의 종류에 따른 반응 온도 800°C에서 CO 및 CO<sub>2</sub>의 선택도를 나타내었다. 메탄의 스팀 개질의 주 생성물은 H<sub>2</sub>, CO 이므로, CO의 선택도가 높은 촉매일수록 메탄의 수증기 개질반응에 적합한 촉매라고 할 수 있다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 같은 조업조건에서 ICI 46-3 촉매가 46-6 촉매보다 CO의 선택도가 다소 높음을 알 수 있다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 스팀의 양이 증가할수록 CO의 선택도가 떨어짐을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 ICI 46-3 촉매는 메탄의 수증기 개질반응에 적합한 반응촉매로 선정하였다.

### 3.3 반응온도의 영향

앞의 열역학 평형 전환율에서 알 수 있듯이 메탄의 수증기 개질반응은 반응온도 800°C 부근에서 거의 100% 전환율을 갖는다고 계산되었다. 실제 반응에서는 반응물의 반응기 안에서 체류시간이 짧기 때문에 열역학적 평형전환율에 미치지 못하는 전환율을 얻는 것이 일반적이다<sup>5,6)</sup>. 그림 7

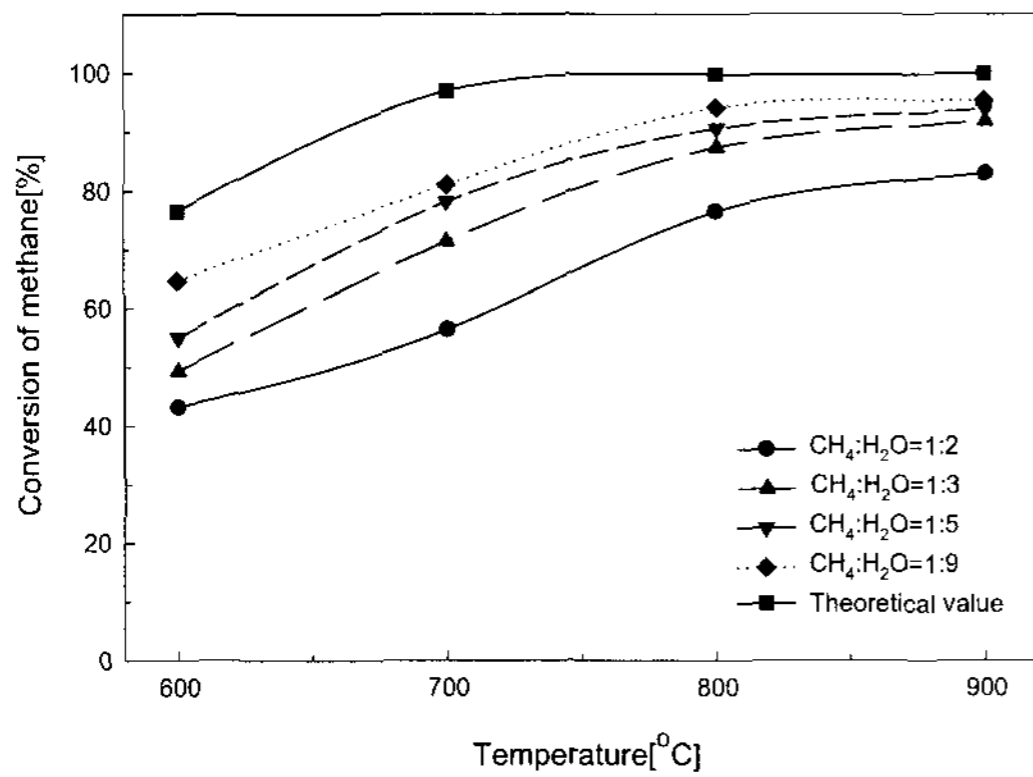


Fig. 7. 반응온도에 따른 메탄의 전환율. ; 촉매 [ICI 46-3] 촉매량 [3g, 14/16mesh], 전체 유량 [200cc/min].

은 반응온도에 따른 메탄의 전환율을 나타낸 것으로서 반응온도의 증가에 따라 메탄 전환율이 증가하였고 특히, 800°C 이상에서는 전환율이 약 85%에 이르렀다. 또한, 600°C에서는 전환율이 50%로 나타났다. 따라서 이 반응은 온도범위가 600~800°C 범위에서는 온도에 민감한 반응이며, 온도가 증가할수록 반응 전환율이 크게 증가함을 알 수 있었고, 800°C 이상의 고온에서는 온도의 증가에 대한 전환율의 증가가 그리 크지 않음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

메탄의 수증기 개질반응을 통한 태양에너지의 화학적 축열에 관한 코일형 반응기에서의 흡열반응을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 실험에 사용한 ICI 의 상용촉매중 니켈의 함량이 많은 ICI 46-3 촉매가 메탄의 수증기 개질반응 촉매로 적합함을 알 수 있었다.

- 2) 니켈 함량이 많은 ICI-46-3 촉매가 CO 선택도도 높다는 것을 알 수 있었다.
- 3) 메탄의 수증기 개질 반응은 온도 600°C~800°C에서는 온도에 따라 전환율이 크게 증가하였고, 800°C 이상에서는 온도증가에 따른 전환율의 증가는 미미하였다.
- 4) 메탄의 수증기 개질반응은 태양에너지의 화학에너지로의 전환에 응용될 수 있음을 확인하였다.

#### 감 사 의 글

본 연구는 에너지자원기술개발센터의 대체에너지기술개발사업 연구비로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. K. Lovegroove, A. Luzzi and O. Freitag : Solar Energy, **66**, (1999), 103)
2. O. Yamazaki, K. Tomishige, K. Fujimoto: Applied Catalysis, A., General, **136**, (1996), 49)
3. 정태섭: 성균관대학교 석사학위논문, 1999
4. R. Buck, J.F. Muir, R.E. Hogan, and R.D. Skocypec: Solar Energy Material, **24**, (1991), 449)
5. M. Levent, G. Budak, and A. Karabulut: Fuel Processing Tech., **55**, (1998), 252)
6. T. Numaguchi, K. Shoji, and S. Yoshida: Applied Catalysis, A, General, **133**, (1995), 241)